

PAT-NO: JP406144830A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06144830 A  
TITLE: PRODUCTION OF EXTREMELY EASILY SINTERABLE ALUMINA  
PUBN-DATE: May 24, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKAHASHI, YUKIHIKO	
ARAKAWA, KAZUHISA	
SUDA, YASUNORI	
SHIBUSAWA, SUSUMU	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHOWA DENKO KK	N/A

APPL-NO: JP04296077  
APPL-DATE: November 5, 1992

INT-CL (IPC): C01F007/02

US-CL-CURRENT: 423/625

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the sinterability of alumina by adding seeds to precipitated  $\text{Al}(\text{OH})_3$  particles, crushing the particles, classifying the crushed particles to separate coarse particles, calcining the fine particles and washing the product.

CONSTITUTION: An alkali aluminate is hydrolyzed to precipitate  $\text{Al}(\text{OH})_3$  particles having a soda content of  $\leq 500\text{ppm}$  in terms of Na, a silica content of  $\leq 40\text{ppm}$  in terms of Si and a boehmite conversion ratio of  $\leq 25\%$ . The  $\text{Al}(\text{OH})_3$  particles are incorporated with 0.1-8.0wt.% (based on the total crushing component) of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  having an average particle diameter of  $\leq 0.5\mu\text{m}$  as a seed. The mixture is crushed and classified to obtain a fraction having an average particle

diameter of  $\leq 5\mu\text{m}$  and containing 3 particles are calcined at 1000-1200°C for several min to ten odd hours, washed with hot water or a mineral acid to remove the soda component, dried and crushed to obtain an extremely easily sinterable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  having a BET specific surface area of  $\geq 10\text{m}^2/\text{g}$  and consisting of the single phase of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-144830

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 1 F 7/02

識別記号

庁内整理番号

A 9040-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-296077

(22)出願日 平成4年(1992)11月5日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 高橋 行彦

神奈川県横浜市神奈川区恵比須町8番地

昭和電工株式会社横浜工場内

(72)発明者 荒川 和久

神奈川県横浜市神奈川区恵比須町8番地

昭和電工株式会社横浜工場内

(72)発明者 須田 康則

神奈川県横浜市神奈川区恵比須町8番地

昭和電工株式会社横浜工場内

(74)代理人 弁理士 寺田 實

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 超易焼結性アルミナの製造方法

(57)【要約】

【目的】 極めて易焼結性に優れたアルミナの製造方法を提供することにある。

【構成】 アルミン酸アルカリを加水分解して得られる水酸化アルミニウム析出粒子を原料としてアルミナを製造する方法において、Na換算でのソーダ分は400ppmであり、Si換算での珪素ソーダ分は15ppmであり、ペーマイト転移率が20.5%である水酸化アルミニウム析出粒子にαアルミナなる種子を3重量%加えて振動ミル等で粉砕し、粉砕粒子を分級して粒径の大きいものが極微量になるようにを分離し、電気炉等で1000～1200℃で焼成し、温水等で洗浄する各工程を順次行うことを特徴とする超易焼結性アルミナの製造方法。この製造方法により、焼結温度1300℃で少なくとも焼結高密度3.9g/cm<sup>3</sup>以上のアルミナが得られた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミン酸アルカリを加水分解して得られる水酸化アルミニウムを原料としてアルミナを製造する方法において、水酸化アルミニウム析出粒子に種子を加えて粉碎し、粉碎粒子を分級して粒径の大きいものを分離し、焼成し、洗浄する各工程を順次行うことを特徴とする超易焼結性アルミナの製造方法。

【請求項2】 前記水酸化アルミニウム析出粒子のソーダ分がNa換算で500ppm以下であり、珪素分がSi換算で40ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の超易焼結性アルミナの製造方法。

【請求項3】 前記水酸化アルミニウム析出粒子がこれを焼成してアルミナに相転移する際、ベーマイト相を経由するアルミナが全体の25%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の超易焼結性アルミナの製造方法。

【請求項4】 前記種子が平均粒子径0.5 $\mu$ m以下 $\alpha$ アルミナであり、その添加量が全粉碎量に対し0.1～8.0重量%であることを特徴とする請求項1、2または3記載の超易焼結性アルミナの製造方法。

【請求項5】 水酸化アルミニウム粉碎粒子が平均粒子径5 $\mu$ m以下であり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子含有量が全体の0.1重量%未満であることを特徴とする請求項1、2、3、または4記載の超易焼結性アルミナの製造方法。

【請求項6】 焼成後のアルミナがBET比表面積10 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $\alpha$ アルミナ単一相であることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の超易焼結性アルミナの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はバイヤー法による水酸化アルミニウムを原料として超易焼結性アルミナの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来よりアルミナは、各種セラミックスの原料、研磨剤、耐火物原料として用いられてきた。例えば焼結体用アルミナに関する品質要求としては、高純度化、一次粒径の微粒化、形状の均一化および低温焼結性の向上などが挙げられる。アルミナのかかる品質特性が向上すれば、得られる焼結体の嵩密度、機械的強度、硬度および耐摩耗性が改良されるとともに、より低温での焼結が可能となることによる焼成コスト及び焼成設備の建設費の低減等の利点を有する。

【0003】前記品質要求の一部を満たすアルミナに関する提案として特開平3-93617号が挙げられる。水酸化アルミニウム(Gibbsite)は焼成した時数段階以上の相変態を経てアルミナに相転移することが知られている。本提案では、水酸化アルミニウム析出粒子(Gibbsite)の粒径が大きいと、焼成により

アルミナに相転移する際、結晶性ベーマイトに転移してからアルミナに相転移する量の総水酸化アルミニウム量に対する割合(以下ベーマイト転移率という)が大きくなり、アルミナの焼結性に悪影響を与えることを見出し、バイヤー法によるアルミナ製造方法において、水酸化アルミニウムの析出条件の工夫によって粒径・粒度分布をコントロールし、ベーマイト転移率を10%以下にすることにより焼結性を改良し、1400℃で焼結嵩密度3.9 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の焼結体を得るアルミナ製造方法が開示されている。前記ベーマイト転移率は、示差熱天秤により容易に測定可能であり、水酸化アルミニウム析出粒子の示差熱分析(DTA)曲線の吸熱ピークに該当する反応の中で、生成したベーマイトが脱水して結晶水を失う温度領域に於ける重量減少からベーマイトの量を算出し、これが始めの試料重量のどの程度の割合になるかを計算することにより求められる。

【0004】また、特開昭61-201619号では、アルミニウムアンモニウムカーボネートハイドロキサイドを熱分解して得られるアルミナを原料として焼結性を改良する製法も提案されている。しかしながら、アルミナ市場分野での著しい技術的進歩に伴い、原料としてのアルミナに求められる品質も益々厳しいものになっており、焼結性の一層の改良、コストの低減化等が求められている。特開平3-93617号の提案については、水酸化アルミニウムの析出条件の制御範囲が狭いため実用性が見劣りし、コストも高いという問題点があり、また、特開昭61-201619号の提案もコストの低減化が問題点とされている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、かかる事情に鑑み、本発明者等は、通常のバイヤー法の水酸化アルミニウム析出粒子を用いて、一層焼結性が改良されたアルミナの製造方法について鋭意検討することにした。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、特定の品質特性を具備した水酸化アルミニウム析出粒子を原料に用い、特定の種子を加えてこれを粉碎し、粗粒水酸化アルミニウム粉碎粒子を極微量以下に除去することがアルミナの微粒化と焼結性の向上に極めて有効であることを見出し本発明を完成するに至った。本発明における要旨は、アルミン酸アルカリを加水分解して得られる水酸化アルミニウムを原料としてアルミナを製造する方法において、特定品質特性を具備する水酸化アルミニウム析出粒子を原料として特定の種子を加えて粉碎し、粉碎粒子を分級して粗粒を分離し、焼成し、洗浄する各工程を順次行うことを特徴とする超易焼結性アルミナの製造方法にある。

【0007】以下、本発明について詳述する。アルミン酸アルカリを加水分解して得られる水酸化アルミニウム析出粒子は、一次粒子の凝集粒であり、ソーダ分はNa

換算で通常100～2500ppmであり、珪素分はSi換算で5～70ppmの範囲であり、平均粒子径は通常20～100 $\mu$ mであり、そのベーマイト転移率は15～55%の範囲にある。低温焼結性を向上するには、アルミナの $\alpha$ アルミナ単一相化、かつその一次粒子径の微細化、即ちBET比表面積を大きくすることが必要である。水酸化アルミニウム析出粒子中のソーダ分が少ないと、アルミナ中のソーダ分低下による低温焼結性が向上するばかりでなく、 $\alpha$ 化中間段階の中間アルミナから $\alpha$ アルミナに転移する温度が低下し、 $\alpha$ アルミナ単一相になるまで焼成したときのBET比表面積を大きく出来る。また、ソーダ分が多くなると、 $\alpha$ アルミナ単一相になるまで焼成したときのBET比表面積が小さくなり、またはBET比表面積を大きくしようとすれば、中間アルミナの混入が避けられず、低温焼結性が低下する。

【0008】一方アルミナ中の珪素は、低温焼結性を低下させる不純物元素であり、本発明の工程内での除去が困難なため、水酸化アルミニウム析出粒子中の含有量を規定する必要がある。したがって、本発明で使用する水酸化アルミニウム析出粒子中のNa換算でのソーダ分は500ppm以下が良い。これを超えるとその悪影響が避けられず所要の効果が得られない。また、本発明で使用する水酸化アルミニウム析出粒子中のSi換算での珪素分は20ppm以下が良い。これを超えるとその悪影響が避けられず所要の効果が得られない。さらに、水酸化アルミニウム析出粒子のベーマイト転移率は25%以下が好ましい。これをを超えると、水酸化アルミニウム析出粒子の一次粒子までほぐれにくく、粉碎、分級後、アルミナの粒径が所望の範囲にいれることが困難なためである。

【0009】水酸化アルミニウム析出粒子を粉碎する際 $\alpha$ アルミナを種子として添加すると、中間アルミナから $\alpha$ アルミナに転移する温度が低下し、 $\alpha$ アルミナ単一相になるまで焼成したときのBET比表面積を大きく出来る。種子を添加しないと、 $\alpha$ アルミナ単一相になるまで焼成したときのBET比表面積が小さくなり、またはBET比表面積を大きくしようとすれば、中間アルミナの混入が避けられず、低温焼結性が低下する。その添加量が全粉碎量に対し0.1～5.0重量%が良く、望ましくは0.5～3重量%が良い。添加量が5重量%を超えてもその効果の向上は認められず、逆に不経済である。0.1重量%以下では、種子としての所要の効果が得られない。粉碎、分級後の水酸化アルミニウム粒子の平均粒子径は5 $\mu$ m以下が良く、望ましくは、平均粒子径が3 $\mu$ m以下である。5 $\mu$ mを超えると、本発明で得られるアルミナの品質目標である1300℃で所望の焼結嵩密度3.9g/cm<sup>3</sup>以上を達成することは難しい。

【0010】また、平均粒子径が5 $\mu$ m以下であっても、粉碎、分級後粒径10 $\mu$ m以上の粒子の含有量が0.1重量%を超えると焼結特性の向上(焼結温度13

00℃で焼結嵩密度3.9g/cm<sup>3</sup>以上)は望めない。望ましくは、平均粒子径が3 $\mu$ m以下であって、粒径8 $\mu$ m以上の粒子の含有量が零であると良い。水酸化アルミニウム析出粒子の解砕に使用される粉碎装置としては、特に制限されるものではないが、ボールミル、振動ミル、ビーズミル等の公知の装置が用いられる。また、分級方法としては、気流方式、水ひ分級のいずれでも構わない。また、これら粉碎と分級を同時に行えるジェットミル等も有効な手段の一つとして考えられる。

【0011】粉碎、分級後の水酸化アルミニウムは、次いで焼成される。焼成方法としては公知の焼成方法、例えば電気炉、ロータリーキルン、トンネル式焼成炉、ローラーハース式焼成炉、流動式焼成炉等が使用可能であり、 $\alpha$ アルミナに転移可能な条件で焼成される。焼成条件としては、通常1000～1200℃で数分～十数時間程度である。焼成して得られたアルミナは、ソーダ分が多いと焼結の際結晶の成長が不均一になり、焼結嵩密度に悪影響を与えるので脱ソーダ処理される。脱ソーダ処理方法としては公知の方法が用いられ、例えば、温水、鉱酸あるいは有機酸による洗浄方法等が使用可能である。

【0012】脱ソーダされたアルミナは乾燥後粉碎される。粉碎方法については、特に条件が指定されるものではないが、ボールミル、振動ミル、ビーズミル、ジェットミル等の公知の装置が用いられる。以下に、本発明で得られたアルミナの特性評価法を説明する。焼結特性評価は、調製された各粉末アルミナに外割でパラフィン5%添加し充分混練後、7gをひょう量し金型にいれ成形圧力500kg/cm<sup>2</sup>で成形し、これを脱脂後1300℃で2時間保持した後、焼結嵩密度を測定して比較した。焼結嵩密度の測定方法は、アルキメデス法を用いた。粒径は、分散剤にヘキサメタリン酸ソーダを用いた水溶液に十分に分散した後、日機装株式会社製マイクロトラック粒度分析計Models7995-30を用いて測定した。粗粒含有量については、10 $\mu$ mの篩(昭和電工株式会社製マイクロシブShodex PS)を用いて篩上量から求めた。

【0013】

【実施例】

実施例

バイヤー法で得られた水酸化アルミニウムA(ベーマイト転移率20.5%、平均粒子径約30 $\mu$ m、Na:400ppm、Si:15ppm)に平均粒径0.35 $\mu$ mの $\alpha$ アルミナ微粉を3wt%添加し、ジェットミルにて粉碎する。粉碎後得られた水酸化アルミニウムの平均粒径は2.5 $\mu$ mであり、粒径10 $\mu$ m以上の粒子は0%であり、ベーマイト転移率は9.0%であった。このようにして得られた水酸化アルミニウムを電気炉にて1080℃で4時間焼成したところ、BET比表面積は12.0m<sup>2</sup>/g、 $\alpha$ 化率97%のアルミナが得られた。

5

このアルミナを1wt%のクエン酸溶液に200g/lの濃度で懸濁し、汙別後固相を温水にて洗浄し、乾燥した。その後、径300mm、長さ300mmの円筒型回転ボールミルを用い、ミル内に20mmφのアルミナボールを24kgと試料アルミナ2.4kgを充填し16時間粉碎を行なった。最終的に得られた、アルミナの平均粒径は0.30μmであり、そのNa含有量は20ppmであり、このアルミナを1300℃で焼結試験を行なったところ、焼結嵩密度は3.9g/cm<sup>3</sup>となった。

#### 【0014】比較例

バイヤー法で得られた水酸化アルミニウムB（ペーマイト転移率32.5%、平均粒子径約60μm、Na:1700ppm、Si:60ppm）をジェットミルにて粉碎する。粉碎後得られた水酸化アルミニウムの平均粒径は6.5μmであり、粒径10μm以上の粒子は10%であり、ペーマイト転移率は18.0%であった。このようにして得られた水酸化アルミニウムを電気炉にて1120℃で4時間焼成したところ、BET比表面積は

6

7.5m<sup>2</sup>/g、α化率98%のアルミナが得られた。このアルミナを1wt%のクエン酸溶液に200g/lの濃度で懸濁し、汉別後固相を温水にて洗浄し、乾燥した。その後、径300mm、長さ300mmの円筒型回転ボールミルを用い、ミル内に20mmφのアルミナボールを24kgと試料アルミナ2.4kgを充填し16時間粉碎を行なった。最終的に得られた、アルミナの平均粒径は0.42μmであり、そのNa含有量は65ppmであり、このアルミナを1300℃で焼結試験を行なったところ、焼結嵩密度は3.61g/cm<sup>3</sup>となった。

#### 【0015】

【発明の効果】以上説明したように、特定の品質特性を具備した水酸化アルミニウム析出粒子を原料に用い、特定の種子を加えてこれを粉碎し、粗粒水酸化アルミニウム粉碎粒子を極微量以下に除去することにより、極めて易焼結性に優れたアルミナを製造できた。したがってアルミナの市場要求に一段と応えることが可能になった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 洪沢 契

神奈川県横浜市神奈川区恵比須町8番地  
昭和電工株式会社横浜工場内